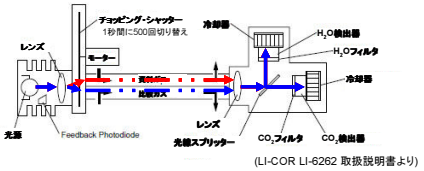
生態環境計測学　2013.5.15 の質問・補足

回答者　：　植山

1. 赤外線ガス分析計の原理について：1) 資料セルと比較セルの役割, 2) 光線スプリッタ, 3) 光源の色温度が 1250 K に維持されている理由, 4) CO_2/H_2O 検出器の役割

[Answer]

赤外線ガス分析計は、ランベルト・ベールの法則（1 式）に基づき、赤外線の吸光度から対象空気の濃度を計測する機器である。



(LI-COR LI-6262 取扱説明書より)

図 1. LI-6262 赤外線 CO_2/H_2O 分析計 (LI-6262 マニュアルより)

$$\log(I_1/I_0) = \varepsilon c l \qquad (1)$$

ここで、媒質に入射する前の光の放射照度（I_0）、媒質中を距離 l 移動した後の光の強度（I_1）、:モル吸光係数（ε）、媒質のモル濃度（c）、セル長（l）である。分析計は、光源から赤外線を出し、セル通過後の赤外線の量を検出器(lead selenide solid state device)で計測することで、赤外線の減衰量を測定している。即ち、赤外線ガス分析計では、I_0、ε、l が既知であるため、I_1 を計測することで、c を算出する。ここで、セルとはガス分析のために赤外線が通過する部分をあらわす。

Li-Cor 社の Li-6262 では、CO_2 と水蒸気を同時に計測するために、光源から照射されセルを通過した赤外線は、光線スプリッタによって二方向に分けられる。分けられた赤外線の一つは、CO_2 計測のための 4.26 μ m のフィルタを通過して CO_2 検出器に送られ、もう一方は、2.59 μ m のフィルタを通過して H_2O 検出器に送られる。LI-6262 では、赤外線のセル中での反射率を高め、曇りを防ぐためにセルを金でコーティングされている。

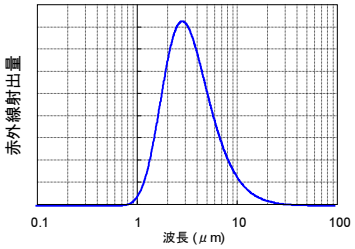


図 2. 表面温度 1250 K の物体から射出される赤外線放出スペクトル

光源のフォトダイオードの色温度は、1250 K に維持されている。物体から射出される赤外線のピーク波長（赤外線強度が最大となる波長）は、物体の温度により変化する。ここで、ウィーンの変異則を用いて 1250 K の表面温度において赤外線射出量が最大となる波長を計算すると 2.94 μ m となり、CO_2 の吸収帯である 4.26 μ m 付近の波長となっていることがわかる (図 2)。

光源からの赤外線の射出量を厳密に調整することは難しいため、検出器で正しく赤外線量を計測したとしても光源からの赤外線量のふらつきが計測誤差になりうる。この問題を解決

するために、Li-6262 では、資料セルと比較セルの 2 つのセルを持つ。資料セルには分析対象とする空気が流され、比較セルには CO_2 と H_2O が含まれていない空気が流される。実際の CO_2 と H_2O 濃度は、資料セルと比較セルの分析結果の差から算出される。

比較セルには CO_2/H_2O 濃度が 0 ppm のガス（N_2 ガスなどがよく用いられる）が流されることが多いが、資料セルへの配管内に過マンガン酸カリウムとソーダライムを取り付けることで CO_2/H_2O を除去して比較セル中の CO_2/H_2O 濃度を 0 ppm を作り出す場合もある。比較セル中のガスの CO_2/H_2O 濃度は任意の濃度でよいと思われるが、特別な理由がない場合は 0 ppm 以外の濃度のガスが流されることはない。

赤外線ガス分析計で計測される濃度は、セル体積中に占める CO_2/H_2O のモル数である。

$$PV = nRT$$
$$n/V = P/RT \qquad (2)$$

ここで、P、V、n、R、T はそれぞれ、セル内気圧、セル体積、CO_2（あるいは H_2O）のモル数、セル内温度を表す。2 式から、計測される n/V は n が一定であってもセル内気圧やセル内温度により変化することがわかる。分析計では、T を一定とするような工夫がなされているが、T や P が変動すると誤差要因となりえることに注意が必要である。ただし、T や P を正確に評価することができれば 2 式により後で計測値を補正することもできる。

参考文献：

LI-COR, 1996: LI-6262 CO_2/H_2OAnalyzer instruction manual.

2. オープンパス型赤外線ガス分析計を使用する利点

[Answer]

オープンパス型ガス分析計は、セルが大気に露出しているためクローズドパス型分析計と比べて高速に応答する。そのため、渦相関法に代表される高い応答性が必要とされる計測法において誤差が少ないとされている。また、クローズドパス型分析計では外気をポンプにより吸引する必要があるが、オープンパス型分析計ではポンプを必要としないため、計測システムを省電力化できるといった利点がある。

3. 産業革命前後で、陸域の CO_2 吸収量が増加した原因は？

[Answer]

産業革命以降、陸域生態系の CO_2 吸収量が増加した理由については、いくつかの仮設が提唱されている。1) CO_2 施肥効果：大気 CO_2 濃度が増加したことによって、植物の光合

成活性が活発になった。2) 窒素施肥効果：産業革命以降に大気中に放出された人為起源の窒素化合物が沈着することで、植物の生育に必要な無機窒素が供給された。3) 高緯度地域の温暖化等の気候変化が生じたために植物の生育環境が改善された。4) 植物の成長：森林伐採後に再び植林されたような場所では、林齢が若くなる。成長過程の若い森林は極相林よりも多くの CO_2 を吸収する。このような若い森林の面積が産業革命以降に増えた。例えば、日本やアメリカの森林は、一度、伐採された後に植栽された若い森林であるため、CO_2 吸収を盛んに行っていると考えられている。

4. 産業革命以前は海洋の CO_2 収支はゼロであったにもかかわらず、産業革命以降、海洋の CO_2 吸収量が増加したのはなぜか？

[Answer]

海洋の CO_2 交換量(F)は、大気中の CO_2 分圧(pCO_{2a})と海洋表層の平衡 CO_2 分圧(pCO_{2s})の差に交換係数(k_g)を乗じた以下の式で表すことが出来る (Siegenthaler and Sarmiento, 1993)。

$$F = kg\left(pCO_{2a} - pCO_{2s}\right)$$

ここで、F が正であるときは海洋が CO_2 の吸収源、負であるときは放出源として作用していることを表す。大気中の CO_2 濃度が高まれば、$\left(pCO_{2a} - pCO_{2s}\right)$が大きくなり、$F$ が大きくなることが予想される。多くの CO_2 が海洋表層にとけると pCO_{2s} が高くなり、吸収量は減少すると考えられるが、海洋循環により表層水が深層へ輸送され、pCO_{2s} の低い海水が表層に供給される。このため、深層水を含めた海水が産業革命以降の大気 CO_2 濃度と平衡状態になるまでは、海洋は CO_2 の吸収源として作用すると考えられている。ただし、海洋の CO_2 吸収量は表層水が深層へ輸送される速度に依存するとされており、気候変動に伴う海洋循環の変化が将来の海洋の CO_2 収支に影響するとされている。

参考・引用文献：

Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U.Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang, 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Siegenthaler, U., and Sarmiento J. L., 1993: Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365, 119-125.

5. ランベルト・ベールの法則の導出方法

[Answer]

以下の Web site に記載がありますので、参考にしてください。

参考ホームページ：

茶山健二, 2013: 環境計測のための機器分析法.

http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents_02/06.html

6. フラックスとプールに関するスライドにおいて、プール量とフラックスの間に齟齬があるように感じた。

[Answer]

図 3 は、講義のスライドで使用された全球の炭素循環の一部を示したものである。大気から陸域生態系に 60 Pg y^{-1} のフラックスがあり、逆に陸域生態系から大気へは 55 Pg y^{-1} のフラックスしかない。そのため、大気中の炭素プールが年々減少するように思えるが、実際は、人為起源の放出等により大気へ炭素が供給されているため(化石燃料燃焼と土地改変により 9.2 Pg y^{-1} の放出)、大気中の炭素プールが減少することはなく、むしろ大気中の炭素プールは年々増加している。大気中の CO_2 濃度が年々増加しているのは、このためである。

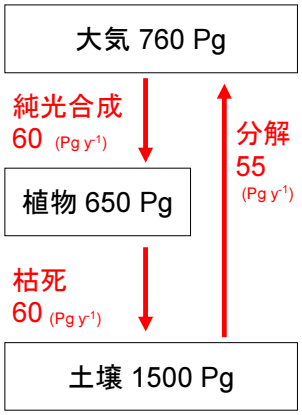


図 3. 全球での炭素循環の一部
(Chapin et al., 2002)

引用文献：

Chapin Ⅲ, F. S., P. A. Matson, and H. A. Mooney. 2002. Principles of terrestrial ecosystem ecology. Springer-Verlag Press, New York, 436 pp.